

УДК 546.76'131+546.77'131

Г. И. НОВИКОВ, Н. В. ГАЛИЦЕИЙ

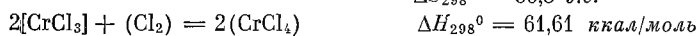
О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСШИХ ХЛОРИДОВ
ХРОМА И МОЛИБДЕНА

Вопрос о высших хлоридах хрома, молибдена и вольфрама однозначно решается лишь в случае вольфрама, для которого известно устойчивое соединение WCl_6 [1, 2]. В случае молибдена высшей устойчивой формой принято считать $MoCl_5$ [3, 4].

В случае же плеяды хлоридов хрома верхняя граница устойчивых форм представлена соединением $CrCl_4$, устойчивым, по-видимому, только в парах [5], хотя имеются указания и на существование его в твердом состоянии [6]. Были установлены [5] термодинамические характеристики равновесий



$$\Delta S_{298}^0 = 50,8 \text{ э.е.}$$



$$\Delta S_{298}^0 = 61,3 \text{ э.е.}$$

Откуда



$$\Delta S_{298}^0 = 56,0 \text{ э.е.}$$

Давление пара треххлористого хрома исследовалось рядом авторов [7—10], однако только в работе [5] было установлено, а в [6] подтверждено, что в атмосфере хлора треххлористый хром образует выше 700°C парообразный четыреххлористый хром. Полученные автором [5] тензиметрические данные и вычисленные по ним термодинамические характеристики в настоящее время приводятся во всей справочной литературе. Однако в одном из более поздних исследований [11] не подтвердились данные [5] и были обнаружены существенные недостатки методики [10]. Для $(CrCl_4)$ были вычислены термодинамические характеристики образования из простых веществ, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Соединения	Образов. из простых веществ		Сублимации	
	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 э. е.	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔS_T^0 э. е.
$[CrCl_2]$	92,75 [5]	29,7 [5]	63,4 [5]	46,3 [5]
	95,2 [15]	27,8 [17]		
	97,0 [16]			
$[CrCl_3]$	129,57 [5]	31,0 [5]	63,06 [5]	55,2 [5]
	132,6 [18]	30,0 [17]		
	132,0 [16]	29,38 [19]		
	121,9 [20]			
$(CrCl_4)$	98,76 [5]	88,3 [5]	—	—
	103,4 [21]			

В этой же таблице приведены характеристики образования из простых веществ и сублимации $[CrCl_2]$ и $[CrCl_3]$, необходимые для дальнейших расчетов. Среди этих величин особого внимания заслуживает ΔH_{298}^0 образования из простых тел $[CrCl_3]$, равная — 121,9 ккал/моль [20], являющаяся единственной калориметрически определенной, самой последней по времени опубликования и значительно отличающейся

по величине от других. В последующих расчетах мы будем использовать как эту, так и другие значения, однако более отвечающей действительности будем считать величину — 121,9 ккал/моль.

Среди данных, приведенных в табл. 1, обращает на себя внимание близость значений энтальпии сублимации $[\text{CrCl}_2]$ и $[\text{CrCl}_3]$, что кажется труднообъяснимым и нуждается в проверке. По-видимому, была допущена ошибка в интерпретации данных по давлению насыщенного пара, в которых не учитывалось парциальное давление продукта диспропорционирования $[\text{CrCl}_4]$.

В связи с желательностью проверки этих данных Н. В. Галицкий [12] дополнительно изучил давление насыщенного и ненасыщенного пара CrCl_3 , используя для этого статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром [13]. Общее давление насыщенного пара над треххлористым хромом в вакууме, по данным [12], в интервале 1065—1228° К подчиняется уравнению:

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = 13,46 - (13\,000 / T^\circ \text{ К})$$

Если принять, что пар состоит только из молекул CrCl_3 , то, вычислив по этому уравнению термодинамические характеристики сублимации CrCl_3 , получаем значения:

$$\Delta H_T^0 = 59,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 48,4 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

и $T_{\text{субл.}} = 1229^\circ \text{ К}$, что хорошо совпадает с данными [5]. При 1070° К на экспериментальной линии в координатах $\lg p = f(1/T^\circ \text{ К})$ наблюдается перегиб, что по температуре близко к известному из литературы значению температуры плавления CrCl_2 [14], равной 1088° К . Это можно объяснить тем, что CrCl_3 в процессе сублимации одновременно диспропорционирует по схеме



причем, по данным [5], образующийся при этом CrCl_2 растворяется в исходном продукте. Можно предположить, что здесь имело место прохождение через линию ликвидуса в поверхностном слое кристаллов CrCl_3 , обогащенном дихлоридом.

Помимо давления насыщенного пара автором [12] было измерено давление ненасыщенного пара CrCl_3 . В этой области давление пара растет с положительным отклонением от линии простого термического расширения газа, что можно объяснить развитием реакции контрдиспропорционирования:



Состав пара был определен решением системы уравнений:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{CrCl}_4} + p_{\text{CrCl}_3}$$

$$p^* = p_{\text{CrCl}_4} + \frac{1}{2} p_{\text{CrCl}_3}$$

где p^* — давление, вычисляемое из уравнения $p^* = p_{\text{т.р.}}(T^\circ / T_{\text{т.р.}}^\circ)$ (т.р. — точка росы) при условии, что в точке росы $p_{\text{CrCl}_3} = 0$. Поскольку это условие в рассматриваемом случае не выполняется и имеет место соотношение

$$p_{\text{общ}} - p^* = x$$

выражение для константы равновесия принимает вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CrCl}_3}^2}{p_{\text{CrCl}_4}} = \frac{4(p_{\text{общ}} - p^* + x)^2}{p_{\text{общ}} - 2(p_{\text{общ}} - p^* + x)}$$

Неизвестная величина x находится из соотношения

$$K_{p_1 T_1} \cdot K_{p_2 T_2} = K_{p_1 T_2}^2$$

справедливого при выполнении условия

$$\frac{1}{T_3} + \frac{1}{T_1} = \frac{2}{T_2}$$

Вычисленные таким образом значения K_p в интервале 1244—1303° К хорошо описываются уравнением

$$\lg K_p = (4,32 \pm 0,40) - \frac{(5120 \pm 400)}{T, ^\circ\text{K}} (1244 - 1303^\circ \text{K})$$

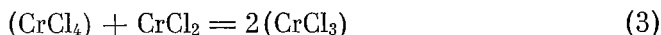
откуда вычислены значения термодинамических характеристик равновесия (2)

$$\Delta H_T^0 = 24,4 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 19,2 \pm 2 \text{ э. е.}$$

С учетом характеристик плавления CrCl_2 [14]

$$\Delta H_{1088}^0 = 7,3 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{1088}^0 = 6,7 \text{ э. е.}$$

для равновесия



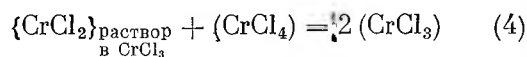
получаем

$$\Delta H_T^0 = 31,7 \pm 3 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 25,9 \pm 3 \text{ э. е.}$$

В области насыщенного пара CrCl_3 , как уже отмечалось, наряду с сублимацией CrCl_3 имеет место его диспропорционирование, причем между CrCl_2 и CrCl_3 образуется раствор [5], о чем в условиях опыта свидетельствует искривление линейной зависимости $\lg p = f(1/T)$ при 1070° К. В этой же работе [5] указывается на подчинение этой системы закону Рауля, в связи с чем активность CrCl_2 в растворе можно принять численно равной его мольной доле. Для этой области константа равновесия процесса

Т а б л и ц а 2

% опыта	$p_{\text{атм}}$ в «точ- ке ро- сы»	$T, ^\circ\text{K}$ «точки росы»	V (дм ³), объем мембр. камеры	m (г), наве- ска ис- ходн. CrCl_3
1	0,374	1188	0,00816	0,0089
2	0,487	1197	0,00816	0,0095



с учетом растворимости CrCl_2 принимает вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CrCl}_3}^2}{p_{\text{CrCl}_4} \cdot \text{CrCl}_2} \quad (5)$$

Были проведены две серии опытов с определением объема мембранных камер (V), весового количества CrCl_3 в них (m), температур ($T, ^\circ\text{K}$) и давлений (p), некоторые результаты которых приведены в табл. 2.

Эти данные позволяют вычислить активность CrCl_2 , растворенного в CrCl_3 , при каждой из температур в области насыщенного пара CrCl_3

$$a_{\text{CrCl}_2} = 1 / \left(1 - \frac{p_{\text{CrCl}_3}}{p_{\text{CrCl}_4}} \cdot \frac{M_{\text{CrCl}_2}}{M_{\text{CrCl}_4}} + \frac{mRM_{\text{CrCl}_2}T}{VM_{\text{CrCl}_4} \cdot M_{\text{CrCl}_3} \cdot p_{\text{CrCl}_4}} \right) \quad (6)$$

где M — молекулярный вес; R — газовая постоянная.

Используя для расчета состава насыщенного пара систему уравнений

$$K_p = \frac{p_{\text{общ}} = p_{\text{CrCl}_4} + p_{\text{CrCl}_3} \left[p_{\text{CrCl}_3}^2 \left(1 - \frac{p_{\text{CrCl}_3}}{p_{\text{CrCl}_4}} \cdot \frac{M_{\text{CrCl}_2}}{M_{\text{CrCl}_4}} + \frac{mRM_{\text{CrCl}_2}T}{VM_{\text{CrCl}_4} \cdot M_{\text{CrCl}_3} \cdot p_{\text{CrCl}_4}} \right) \right]}{p_{\text{CrCl}_4}}$$

были найдены значения парциальных давлений CrCl_3 , которые, отвечая с достаточной степенью точности равновесию сублимации



хорошо описываются уравнением

$$\lg p_{\text{мм}} = (11,05 \pm 0,60) - \frac{(10400 \pm 600)}{T, ^\circ\text{K}} (1065 - 1228^\circ\text{K})$$

откуда термодинамические характеристики сублимации CrCl_3 (7) равны

$$\Delta H_{\text{T}}^0 = 47,6 \pm 3 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{\text{T}}^0 = 37,4 \text{ э. е.}$$

Используя данные табл. 1, пересчитанные на среднюю температуру опытных данных для равновесий (2) и (4), равную 1200°K (табл. 3), а так-

Таблица 3

Соедине- ние	Образов. из простых веществ		Сублимации	
	$-\Delta H_{1200^\circ\text{K}}^0$, ккал/моль	$-\Delta S_{1200^\circ\text{K}}^0$, э. е.	$\Delta H_{1200^\circ\text{K}}^0$, ккал/моль	$\Delta S_{1200^\circ\text{K}}^0$, э. е.
$[\text{CrCl}_2]$	93,7	27,0	59	40
$[\text{CrCl}_3]$	128,3			
	118,0	49,1	47,6	37,4

же термодинамические характеристики равновесий (3) и (7), нами вычислены значения энтальпии и энтропии образования из простых веществ паробразного CrCl_4

$$\Delta H_{1200^\circ\text{K}}^0 = \left\{ \begin{array}{l} -99,4 \\ -78,8 \end{array} \right\} \text{ ккал/моль}, \quad \Delta H_{298}^0 = \left\{ \begin{array}{l} -100 \\ -79,3 \end{array} \right\} \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{1200^\circ\text{K}}^0 = -22,3 \text{ э. е.}, \quad \Delta S_{298}^0 = -23,1 \text{ э. е.}$$

Из полученных двух значений $\Delta H_{1200^\circ\text{K}}^0$ второе, а именно $-78,8 \text{ ккал/моль}$, мы считаем более достоверным как вычисленное с учетом калориметрически определенного значения ΔH_{298}^0 образования из простых тел CrCl_3 .

Поскольку CrCl_4 в твердом состоянии, по-видимому, не существует в термодинамически устойчивом состоянии, нахождение энтальпии и энтропии сублимации этого соединения не представляется возможным. Поэтому, используя путь аналогий, принимаем для сублимации CrCl_4 значения $\Delta H_{\text{субл}}^0$ и $\Delta S_{\text{субл}}^0$, как и в случае MoCl_4 , численно равные 19 ккал/моль и 31 э. е. [3, 4].

Отсюда энтальпия и энтропия образования твердого CrCl_4 из простых тел равны

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}^0 = \left\{ \begin{array}{l} -119 \\ -98 \end{array} \right\} \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298^\circ\text{K}}^0 = -54 \text{ э. е.}$$

Эти величины, а также приведенные в табл. 3 позволяют получить следующие выражения для свободной энергии разложения твердого CrCl_4

$$[\text{CrCl}_4] = [\text{CrCl}_3] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) \quad \Delta F_{\text{T}}^0 = -13\,000 + T \cdot 6$$

или $\Delta F_{\text{T}}^0 = -24\,000 + T \cdot 6$

из которых видно, что во всем возможном интервале температур существования твердого CrCl_4 последний должен необратимо разлагаться с выделением хлора.

Перейдем к рассмотрению свойств высшего хлорида молибдена. Последний, по существующим данным, является пентахлоридом MoCl_5 , разложение которого с образованием MoCl_4 требует значительного повышения температуры [4]

$$(\text{MoCl}_5) = (\text{MoCl}_4) + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2), \quad \Delta F_{\text{T}}^0 = 12\,800 - T \cdot 14,8$$

$$[\text{MoCl}_5] = [\text{MoCl}_4] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2), \quad \Delta F_{\text{T}}^0 = 12\,000 - T \cdot 20$$

Невозможность образования более высокой формы MoCl_6 , как уже было сказано выше, считается доказанной. Однако можно привести определенную совокупность экспериментальных фактов, которые не могут быть объяснены, если не допустить существования MoCl_6 .

Так, по данным определения давления насыщенного пара MoCl_5 в атмосфере хлора [4] были получены следующие термодинамические характеристики сублимации и испарения этого соединения

$$\begin{array}{ll} \text{до } 200^\circ \text{C } [\text{MoCl}_5] = (\text{MoCl}_5) & \Delta H_T^0 = 21,7 \pm 0,5 \text{ ккал/моль} \\ & \Delta S_T^0 = 41,8 \pm 0,5 \text{ э. е.} \\ \text{выше } 200^\circ \text{C } \{\text{MoCl}_5\} = (\text{MoCl}_5) & \Delta H_T^0 = 13,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль} \\ & \Delta S_T^0 = 25,3 \pm 0,5 \text{ э. е.} \end{array}$$

По данным для сублимации MoCl_5 , полученным методом потока в атмосфере инертного газа [3] с учетом продуктов диссоциации MoCl_4 и Cl_2 , получены другие значения тех же характеристик

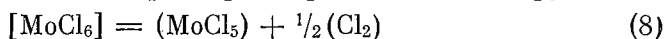
$$\begin{array}{ll} (70-170^\circ \text{C}) [\text{MoCl}_5] = (\text{MoCl}_5) & \Delta H_T^0 = 18,3 \text{ ккал/моль} \\ & \Delta S_T^0 = 36 \text{ э. е.} \end{array}$$

Сравнивая эти и приведенные выше величины, видим, что они заметно расходятся.

Для сравнения приводим данные для аналогичных процессов родственного с MoCl_5 пятихлористого вольфрама [2]

$$\begin{array}{ll} \text{до } 253^\circ \text{C } [\text{WCl}_5] = (\text{WCl}_5) & \Delta H_T^0 = 18,4 \pm 0,5 \text{ ккал/моль} \\ & \Delta S_T^0 = 32,9 \pm 0,7 \text{ э. е.} \\ \text{выше } 253^\circ \text{C } \{\text{WCl}_5\} = (\text{WCl}_5) & \Delta H_T^0 = 13,7 \pm 0,9 \text{ ккал/моль} \\ & \Delta S_T^0 = 24,2 \pm 0,9 \text{ э. е.} \end{array}$$

Сравнивая характеристики равновесий сублимации MoCl_5 (в инертном газе) и WCl_5 (в вакууме), видим, что они близки между собой. Сублимация же в атмосфере хлора осложняется, по-видимому, каким-то дополнительным процессом, в силу чего оказываются завышенными и значения $\Delta H_{\text{субл}}^0$ и особенно $\Delta S_{\text{субл}}^0$ (на 6—7 э. е.). При более высоких температурах в области расплавленного MoCl_5 термодинамические характеристики перестают заметно зависеть от среды, в которой осуществляется процесс испарения. Сказанное позволяет предполагать, что в атмосфере хлора кристаллический MoCl_5 частично взаимодействует с ним. Продуктом такого взаимодействия может быть и молекулярное соединение с хлором, и раствор гекса- и пентахлорида, и образование на поверхности кристаллов соединения типа $\text{MoCl}_5 \cdot x\text{MoCl}_6$. Однако для упрощения этой неопределенной задачи предполагаем, что на поверхности кристаллов MoCl_5 образуется кристаллический слой MoCl_6 , который при нагревании диссоциирует



Для этого предполагаемого равновесия по данным, приведенным в [4] в области существования твердого MoCl_5 , можно вычислить значения констант равновесия (8), которые хорошо описываются уравнением

$$\lg K_p = (9,40 \pm 0,44) - \frac{(4800 \pm 400)}{T^\circ, \text{K}} (418 - 472^\circ \text{K})$$

откуда термодинамические характеристики равновесия (8) принимают значения

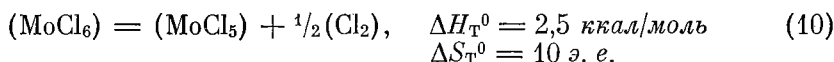
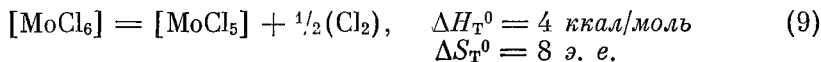
$$\Delta H_T^0 = 22 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 43 \pm 2 \text{ э. е.}$$

Используя для сублимации MoCl_5 значения энтальпии и энтропии по данным [3], а для сублимации MoCl_6 оценивая их такими же, как и в случае $[\text{WCl}_6] = (\text{WCl}_6)$ [2, 4], а именно

$$\Delta H^0_{\text{субл}} = 20 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S^0_{\text{субл}} = 34 \text{ э. е.}$$

можем записать следующие равновесия и примерные их характеристики



В качестве примера, показывающего возможное содержание (MoCl_6) в насыщенном паре MoCl_5 при наличии в системе хлора, в табл. 4 приводятся парциальные давления MoCl_6 и MoCl_5 , из которой видно, что относительное содержание MoCl_6 в паре даже при большом давлении хлора весьма мало (не более 2% от давления MoCl_5).

Т а б л и ц а 4

Компоненты пара	Давление (мм рт. ст.) при температуре, °C	
	170	266
MoCl_6	2	40
MoCl_5	19	569
Cl_2	655	795

Используя известные данные по энтальпиям и энтропиям образования из простых тел твердого и расплавленного MoCl_5 [3, 4] и характеристики равновесий (9) и (10), находим приближенные значения энтальпии и энтропии образования из простых тел $[\text{MoCl}_6]$ и (MoCl_6)

$$[\text{MoCl}_6]_{\text{тв}} \Delta H^0_{298} = -125 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^0_{298} = -82 \text{ э. е.}$$

$$(\text{MoCl}_6)_{\text{пар}} \Delta H^0_{298} = -105 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^0_{298} = -48 \text{ э. е.}$$

ВЫВОДЫ

В работе рассматривается вопрос о термической прочности высших хлоридов хрома и молибдена CrCl_4 и MoCl_6 .

Исходя из данных по давлению насыщенного и ненасыщенного пара, определены термодинамические характеристики равновесий

$$(1244-1303^\circ \text{K}) (\text{CrCl}_4) + \{\text{CrCl}_2\} = 2(\text{CrCl}_3) \Delta H^0_{\text{T}} = 24,4 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S^0_{\text{T}} = 19,2 \text{ э. е.}$$

$$(1065-1228^\circ \text{K}) [\text{CrCl}_3] = (\text{CrCl}_3) \Delta H^0_{\text{T}} = 47,6 \text{ ккал/моль}, \Delta S^0_{\text{T}} = 37,4 \text{ э. е.}$$

Вычисленные по этим и литературным данным термодинамические характеристики образования паробразного (CrCl_4) из простых веществ имеют следующие значения

$$\Delta H^0_{298^\circ \text{K}} = -79,3 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^0_{298^\circ \text{K}} = -23,1 \text{ э. е.}$$

Приняв равенство характеристик сублимации CrCl_4 и MoCl_4 для образования из простых тел твердого CdCl_4 , имеем

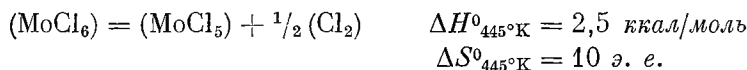
$$\Delta H^0_{298^\circ \text{K}} = 98 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^0_{298^\circ \text{K}} = -54 \text{ э. е.}$$

Сравнение литературных данных по сублимации $[\text{MoCl}_5]$ в атмосфере хлора и без него позволило предположить, что на поверхности кристаллов $[\text{MoCl}_5]$ образуется $[\text{MoCl}_6]$.

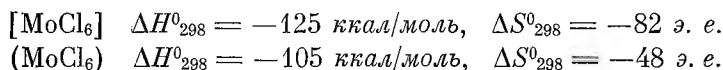
Исходя из этого предположения, по экспериментальным данным вычислены термодинамические характеристики равновесий

$$[\text{MoCl}_6] = [\text{MoCl}_5] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) \quad \Delta H^0_{445^\circ \text{K}} = 4 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S^0_{445^\circ \text{K}} = 8 \text{ э. е.}$$



Рассчитанные по этим и литературным данным термодинамические характеристики образования MoCl_6 из простых веществ имеют следующие значения



Литература

1. Г. И. Новиков. Термодинамическое исследование хлоридов вольфрама. Диссертация, Ленинград, 1953.
2. Н. В. Андреева. Термодинамическое исследование хлоридов вольфрама. Диссертация, Ленинград, 1959.
3. Б. Н. Шарупин. Термодинамическое исследование хлоридов и оксихлоридов молибдена. Диссертация, Ленинград, 1960.
4. А. В. Суворов. Термодинамическое исследование оксихлоридов молибдена и вольфрама. Диссертация, Ленинград, 1961.
5. H. Doerner. U. S. Bur. of Mines, Techn. Paper, 577 (1937).
6. H. Wartenberg. Z. anorg. Chem., **250**, 122 (1942).
7. L. Nilson, O. Petterson. J. Chem. Soc., **53**, 814 (1888).
8. P. Fireman, E. Porter. J. Phys. Chem., **8**, 560 (1904).
9. F. Ephraim. Ber. Deutsch. Chem. Ges., **50**, 1069 (1917).
10. K. Jellinek, R. Коор. Z. Phys. Chem., **145**, 305 (1929).
11. С. А. Щукарев, М. А. Оранская. Ж. общ. химии, **12**, 2409 (1954).
12. Н. В. Галицкий. Ж. неорганической химии (в печати).
13. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, № 6, 750 (1959).
14. F. Weibke. Z. anorg. Chem., **232**, 289 (1937).
15. N. Gregory, T. Burton. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6054 (1953).
16. L. Brewer и др. Nat. Nucl. Energie Ser., Div. IV, **19B**, Chem. a. Metal. of Misc. Materials, 76 (1950).
17. K. Kelley. Bull. U. S. Bur. Mines, No. 477 (1950).
18. H. Wartenberg. Z. anorg. Chem., **249**, 100 (1942).
19. W. Hansen, M. Griffel. J. Chem. Phys., **28**, 902 (1958).
20. И. В. Василькова, А. И. Ефимов, Б. Н. Питиримов. Ж. неорганической химии (в печати).
21. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961.

Поступила в редакцию
2 марта 1964 г.